

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012664

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl. C08G 73/10
C08K 3/00
C08K 5/00
C08K 5/29
C08L 63/00
C08L 79/08
C09D 5/25
C09D179/08
H01B 3/30

(21)Application number : 2000-195883

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 29.06.2000

(72)Inventor : ISHIKAWA SEIJI
MATSUI YUJI

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE POLYMER, COMPOSITION FOR POLYIMIDE-BASED INSULATION FILM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyimide polymer by which the rise in the viscosity of the polymer liquid is controlled to prevent the polymer liquid from winding around a stirrer on the production of the polyimidosiloxane and which does not need a special operation for lowering the viscosity during the process.

SOLUTION: This method for producing the polyimide copolymer, characterized by carrying out the copolymerization of (a) a tetracarboxylic acid component capable of giving the heat-resistant polyimide with a diamine component comprising (b) a diaminopolysiloxane, (c) an aromatic diamine having a polar group, and, if necessary, (d) an aromatic diamine having plural benzene rings in an organic solvent under the flow of humidified nitrogen in a reaction vessel equipped with a stirrer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The manufacturing method of the polyimide polymer characterized by performing a polymerization with the diamine component which turns into a tetracarboxylic acid component which can give heat-resistant polyimide from the aromatic series diamine which has the benzene ring of (d) plurality by the aromatic series diamine which has (b) diamino polysiloxane and the (c) polar group, and the case to the bottom of circulation of humidification nitrogen among an organic solvent using the reaction vessel equipped with the agitator.

[Claim 2] The manufacturing method of the polyimide polymer according to claim 1 with which a diamine component consists of aromatic series diamine [which has the benzene ring of aromatic series diamine / which has the (c) polar group (b) diamino polysiloxane 45 - 90 mol% / 0.5 - 40 mol %, and (d) plurality] 0 - 50-mol %.

[Claim 3] (b) A diamino polysiloxane is a general formula (1).

$H_2N-R_1-[Si(R_2)_2-O-]_{n1}-Si(R_2)_2-R_1-NH_2$ (1)

(However, R1 in a formula shows a divalent hydrocarbon group or a divalent phenyl group, R2 shows the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-3 independently, and n1 shows the integer of 3-30.) The manufacturing method of the polyimide polymer according to claim 1 which is what is shown.

[Claim 4] (c) The aromatic series diamine which has a polar group is a general formula (2).

$H_2N-Bz(r_1)n2Y[XBz(r_1)n2]n3-NH_2$ (2)

(-- however, Bz in a formula -- the benzene ring -- being shown -- X and Y -- independent -- direct coupling, and CH₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, O, Bz or SO₂ -- being shown -- r₁ -- COOH or OH -- being shown -- n₂ -- 1 or 2 -- desirable -- 1 -- it is -- n₃ -- 0, 1, or 2 -- it is 1 preferably.) -- manufacturing method of the polyimide polymer according to claim 1 which is what is shown.

[Claim 5] (d) The aromatic series diamine which has two or more benzene rings is a general formula (3).

$H_2N-[BzX]n4Y[XBz]n4-NH_2$ (3)

(However, Bz in a formula shows the benzene ring, X and Y show independently direct coupling, and Bz, CH₂, C(CH₃)₂, O or SO₂, and n₄ is 1 or ** 2.) The manufacturing method of the polyimide polymer according to claim 1 which is what is shown.

[Claim 6] The manufacturing method of the polyimide polymer according to claim 1 with which a polymerization is performed at the temperature of 100 degrees C or more.

[Claim 7] (**) obtained according to a manufacturing method according to claim 1 to 6 -- the polyimide polymer 100 weight section and (**) -- isocyanate and/or an epoxy resin 1 - the 100 weight sections, and the constituent for polyimide system insulator layers that consists of the 2 - 40 weight section and (Ha) an organic solvent especially.

[Claim 8] Furthermore, a detailed filler, a color pigment, the constituent for polyimide system insulator layers according to claim 8 that hangs down and contains at least one sort of an inhibitor, a leveling agent, an adhesion amelioration agent, and a defoaming agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent for polyimide system insulator layers which uses as an indispensable component the polyimide polymer obtained by the manufacturing method of a polyimide polymer, and it. Without bringing about a molecular weight fall according to this invention, it becomes possible to press down a viscosity rise of polymerization liquid and to manufacture a polyimide polymer, and it can prevent that polymerization liquid coils around an agitator (especially stirring shaft) during a polymerization reaction, and the special actuation for reducing viscosity into a polymerization reaction process is not needed. Moreover, the constituent for polyimide system insulator layers of this invention has storage stability and good printing nature, and its physical properties of the hardening film are good.

[0002]

[Description of the Prior Art] Using aromatic polyimide, an epoxy resin, etc. as a protective coat of electric insulation conventionally is known in the application of insulator layers, such as an insulator layer to a solid-state component, a semiconductor integrated circuit, and a flexible patchboard. Since the epoxy resin had plating-proof nature and good adhesion with a substrate, it was used for the epoxy dam etc., but on the other hand, when it was used as the above-mentioned insulator layer, there was a problem that the insulator layer formed of heat curing was upright, flexibility was small, and it was inferior to flexibility.

[0003] Moreover, generally, since it was hard to dissolve in an organic solvent, aromatic polyimide needed to be used as a solution of the precursor (aromatic series polyamic acid) of aromatic polyimide, needed to form the spreading film, needed to form the protective coat of aromatic polyimide by subsequently carrying out long duration heat-treatment of desiccation and the imide-izing at an elevated temperature, and had the problem that the electrical and electric equipment or the electronic member itself which should be protected heat-deteriorated.

[0004] On the other hand, a polymerization and the imide-ized aromatic polyimide were known by the organic solvent in the organic polar solvent in the biphenyl tetracarboxylic acid component and the diamine compound as the aromatic polyimide of fusibility was indicated at JP,57-41491,B, but since the polyimide did not have enough adhesion (adhesive property) with a silicon wafer, a glass plate, a flexible substrate, etc., it needed to process the substrate etc. with the adhesion accelerator beforehand.

[0005] For this reason, a polyimide siloxane is proposed by the organic solvent as polyimide of fusibility, and it is known that the insulating polyimide siloxane constituent which uses this polyimide siloxane, isocyanate, and/or an epoxy resin as an indispensable component has thermal resistance, electric insulation, and adhesion with a substrate. Since it has a good film property, for example, thermal resistance, adhesion, pewter flux nature, and tinning-proof acidity or alkalinity by using together with isocyanate and/or an epoxy resin, especially the polyimide siloxane obtained using the aromatic series diamine which has polar groups, such as a carboxyl group and hydroxyl, is beginning to be used recently.

[0006] However, conventionally, by the well-known manufacture approach of a polyimide

siloxane, polymerization liquid viscosity rose during the polymerization, it got twisted around a stirring rod, and there was a problem that continuation of a polymerization became difficult. For this reason, it was necessary to reduce polymerization liquid viscosity in the middle of a process, for example, stirring was stopped under heating, viscosity-down processes, such as waiting for a viscosity down for about several hours, were adopted, and polymerization actuation had taken long duration. if the process for this viscosity down is skipped and a polymerization is continued on the other hand -- polymerization liquid -- a stirring rod -- getting twisted -- going up -- just -- being alike -- the dangerous condition of even a dephlegmator reaching and making an abandonment system blockading may be brought about

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the constituent for polyimide system insulator layers which used the manufacturing method of the polyimide polymer which improves the problem of a viscosity rise of the polymerization liquid in the manufacturing method of the polyimide siloxane which uses the aromatic series diamine which has the aforementioned polar group, and manufactures a polyimide siloxane with safely and sufficient productivity, and the polyimide polymer obtained according to that manufacturing method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the manufacturing method of the polyimide polymer characterized by performing a polymerization with the diamine component which turns into a tetracarboxylic acid component which can give (a) thermal-resistance polyimide from the aromatic series diamine which has the benzene ring of (d) plurality by the aromatic series diamine which has (b) diamino polysiloxane and the (c) polar group, and the case to the bottom of circulation of humidification nitrogen among an organic solvent using the reaction vessel equipped with the agitator.

[0009] moreover, (**) from which this invention is obtained according to the aforementioned manufacturing method -- the polyimide polymer 100 weight section and (**) -- it is related with isocyanate and/or an epoxy resin 1 -- the 100 weight sections, and the constituent for polyimide system insulator layers that consists of the 2 -- 40 weight section and (Ha) an organic solvent especially.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is shown below.

1) The manufacturing method of the aforementioned polyimide polymer with which a diamine component consists of aromatic series diamine [which has the benzene ring of aromatic series diamine / which has the (c) polar group (b) diamino polysiloxane 45 -- 90 mol% / 0.5 -- 40 mol%, and (d) plurality] 0 -- 50-mol %.

2) (b) diamino polysiloxane is a general formula (1).

$H_2N-R_1-[Si(R_2)_2-O-]_{n1}-Si(R_2)_2-R_1-NH_2$ (1)

(-- however, R1 in a formula shows a divalent hydrocarbon group or a divalent phenyl group, R2 shows the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-3 independently, and n1 shows the integer of 3-30.) -- manufacturing method of the aforementioned polyimide polymer which is what is shown.

[0011] 3) The aromatic series diamine which has the (c) polar group is a general formula (2).

$H_2N-Bz(r_1)n_2Y[XBz(r_1)n_2]n_3-NH_2$ (2)

(-- however, Bz in a formula -- the benzene ring -- being shown -- X and Y -- independent -- direct coupling, and CH₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, O, Bz or SO₂ -- being shown -- r₁ -- COOH or OH -- being shown -- n₂ -- 1 or 2 -- desirable -- 1 -- it is -- n₃ -- 0, 1, or 2 -- it is 1 preferably.) -- manufacturing method of the aforementioned polyimide polymer which is what is shown.

[0012] 4) (d) The aromatic series diamine which has two or more benzene rings is a general formula (3).

$H_2N-[BzX]n_4Y[XBz]n_4-NH_2$ (3)

(However, Bz in a formula shows the benzene ring, X and Y show independently direct coupling, and Bz, CH₂, C(CH₃)₂, O or SO₂, and n₄ is 1 or ** 2.) The manufacturing method of the

aforementioned polyimide polymer which is what is shown.

[0013] 5) The manufacturing method of the aforementioned polyimide polymer with which a polymerization is performed at the high temperature of 100 degrees C or more.

6) Furthermore, a detailed inorganic filler, a coloring agent, a pigment, the aforementioned constituent for polyimide system insulator layers that hangs down and contains at least one sort of an inhibitor, a leveling agent, an adhesion amelioration agent, and a defoaming agent.

[0014] The tetracarboxylic acid component which can give (a) thermal-resistance polyimide suitably in this invention, (b) the diamine component of the aromatic series diamine which has the benzene ring of aromatic series diamine [which has the (c) polar group] 0.5 – 40-mol %, and (d) plurality which consists of 0 – 50-mol % at least one sort diamino polysiloxane 45 – 90-mol% The process which is made to carry out a polymerization to the bottom of circulation of the inside of an organic solvent and humidification nitrogen using the reaction vessel equipped with the agitator, uses as polyamic acid, imide-izes further or is used as polyamic acid can be skipped, it can imide-ize at an elevated temperature comparatively in one step, and a polyimide polymer can be manufactured. Any of mixing after random, a block, or two or more sorts of gay reactions (it is a recombination reaction further by the case) may perform the polymerization reaction of the tetracarboxylic acid component and diamine which can give the aforementioned (a) thermal-resistance polyimide. The polyimide polymer which is the aforementioned polyimide siloxane can also be used as it is, without isolating from a solution.

[0015] As for the aforementioned diamine component, it is desirable that the percentage of an aromatic series diamine component that the rate of an aromatic series diamine component that the rate of (b) diamino polysiloxane component has the (c) polar group 45 – 90-mol% has the benzene ring of 0.5 – 40-mol % and (d) plurality is 0 – 50-mol %. When, or there is too few one of components and they separates from these range, the radius of curvature of a protective coat becomes small, flexibility falls, adhesion or thermal resistance falls, or there is an inclination for moisture resistance to fall. [too]

[0016] As a tetracarboxylic acid component which can give the aforementioned (a) thermal-resistance polyimide – biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 2, 2', and 3, 3', 4, and 4 '3, 3'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 2, 3, 3', – biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 3, 3', and 4 '4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, Bis(3, 4-dicarboxy phenyl) ether 2 anhydride, pyromellitic acid 2 anhydride, 2, 3, 6, 7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 1, 2 and 5, 6-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 1, 2, 4, 5-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 1, 4 and 5, 8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 2 and 2-bis(2, 5-dicarboxy phenyl) propane 2 anhydride, Aromatic series tetracarboxylic dianhydride, such as 1 and 1-bis(2, 3-dicarboxy phenyl) ethane 2 anhydride, 1, and 1-bis(3, 4-dicarboxy phenyl) sulfone 2 anhydride, The tetracarboxylic dianhydride of alicycle group systems, such as cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, cyclohexane tetracarboxylic dianhydride, and methyl cyclohexene tetracarboxylic dianhydride, these tetracarboxylic acid, Ha-Fez Tell, etc. are mentioned.

[0017] The aforementioned tetracarboxylic acid component may use one sort independently, or may use it combining two or more sorts. In order to obtain a high-concentration polyimide polymer especially, 2, 3, 3', – biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 3, 3', and 4 '4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, bis(3, 4-dicarboxy phenyl) ether 2 anhydride, etc. are desirable as a tetracarboxylic acid component also with the high solubility to a solvent, and the high thermal resistance of the imide system insulator layer obtained.

[0018] (b) diamino polysiloxane which is one component of the aforementioned diamine is a general formula (1).



(-- however, R1 in a formula shows a divalent hydrocarbon group or a divalent phenyl group, R2 shows the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1-3 independently, and n1 shows the integer of 3-30.) -- the compound shown -- carbon numbers 2-6 and the thing which are especially two or more methylene groups or phenylene groups of carbon numbers 3-5 have the preferably desirable inside R1 and R2 of said formula. Moreover, as for 4-30, and it being especially 4-20, in said formula, n1 is desirable. When a diamino polysiloxane is mixture, it is desirable that n1 of the average calculated from the amino equivalent is within the limits of 3-30.

[0019] As an example of the concrete compound of the aforementioned (b) diamino polysiloxane, they are alpha and omega-screw (2-aminoethyl). Poly dimethylsiloxane, alpha and omega-screw (3-aminopropyl) Poly dimethylsiloxane, alpha, and omega-screw (4-aminophenyl) Poly dimethylsiloxane, alpha and omega-screw (4-amino-3-methylphenyl) Poly dimethylsiloxane, alpha, and omega-screw (3-aminopropyl) A poly diphenyl siloxane, alpha, and omega-screw (4-amino butyl) Poly dimethylsiloxane etc. is mentioned.

[0020] As aromatic series diamine which has the aforementioned (c) polar group, it is a general formula (2).



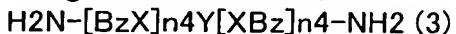
(— however, Bz in a formula — the benzene ring — being shown — X and Y — independent — direct coupling, and CH₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, O, Bz or SO₂ — being shown — r1 — COOH or OH — desirable — COOH — being shown — n2 — 1 or 2 — desirable — 1 — it is — n3 — 0, 1, or 2 — it is 1 preferably.) — what is shown is mentioned.

[0021] As an aromatic series diamine compound which has the aforementioned (c) polar group — diamino, and diaminophenol compound [, such as 2 and 4-diaminophenol], 3, and 3 '4, 4'-dihydro KISHIBI phenyl, — diamino, and — diamino, and 4 and 4 '3, 3'-dihydro KISHIBI phenyl, 4, and 4 '2, 2'-dihydro KISHIBI phenyl, Hydroxy biphenyl compounds, such as — diamino, 2, 2', and 4 and 4 '5, 5'-tetrahydro KISHIBI phenyl A — diamino, and 3 and 3 '4, 4'-dihydro KISHIJI phenylmethane, A — diamino, and 4 and 4 '3, 3'-dihydro KISHIJI phenylmethane, A — diamino, and 4 and 4 '2, 2'-dihydro KISHIJI phenylmethane, A 2 and 2-bis[3-amino and 4-hide ROKISHI phenyl] propane, A 2 and 2-bis[4-amino and 3-hide ROKISHI phenyl] propane, 2 and 2-bis[3-amino and 4-hide ROKISHI phenyl] hexafluoropropane, Hydroxy diphenyl alkane compounds, such as a — diamino, 2, 2', and 4 and 4 '5, 5'-tetrahydro KISHIJI phenylmethane — diamino, and 3 and 3 '4, 4'-dihydro KISHIJI phenyl ether, — diamino, and 4 and 4 '3, 3'-dihydro KISHIJI phenyl ether, — diamino, and 4 and 4 '2, 2'-dihydro KISHIJI phenyl ether, Hydroxy diphenyl ether compounds, such as — diamino, 2, 2', and 4 and 4 '5, 5'-tetrahydro KISHIJI phenyl ether A — diamino, and 3 and 3 '4, 4'-dihydro KISHIJI phenyl sulfone, A — diamino, and 4 and 4 '3, 3'-dihydro KISHIJI phenyl sulfone, A — diamino, and 4 and 4 '2, 2'-dihydro KISHIJI phenyl sulfone, Hydroxy diphenylsulfone compounds, such as a — diamino, 2, 2', and 4 and 4 '5, 5'-tetrahydro KISHIJI phenyl sulfone Bis(hydro KISHIFENIKISHI phenyl) alkane compounds, such as a 2 and 2-bis[4-(4-amino, 3-hide ROKISHI phenoxy) phenyl] propane Bis(hide ROKISHI phenoxy) biphenyl compounds, such as a 4 and 4'-bis(4-amino, 3-hide ROKISHI phenoxy) biphenyl The diamine compound which has OH radicals, such as bis(hydro KISHIFENIKISHI phenyl) sulfone compounds, such as a 2 and 2-bis[4-(4-amino, 3-hide ROKISHI phenoxy) phenyl] sulfone, can be mentioned.

[0022] As an example of the aromatic series diamine which has the aforementioned (c) polar group Benzene carboxylic acids, such as 3, 5-diamino benzoic-acid, 2, and 4-diamino benzoic acid A — diamino, and — diamino, and 3 and 3 '4, 4'-dicarboxy biphenyl, 4, and 4 '3, 3'-dicarboxy biphenyl, Carboxy biphenyl compounds, such as a — diamino, 2, 2', and — diamino, and 4 and 4 '2, 2'-dicarboxy biphenyl, 4, and 4 '5, 5'-tetra-carboxy biphenyl — diamino, and — diamino, and 3 and 3 '4, 4'-dicarboxy diphenylmethane, 4, and 4 '3, 3'-dicarboxy diphenylmethane, A — diamino, and 4 and 4 '2, 2' bis[— dicarboxy diphenylmethane, 2, and 2-] [3-amino, 4, and — carboxyphenyl] propane, 2 and 2-bis[4-amino and 3-carboxyphenyl] propane, 2, and 2-bis[3-amino and 4-carboxyphenyl] hexafluoropropane, Carboxy diphenyl alkane compounds, such as a — diamino, 2, 2', and 4 and 4 '5, 5'-tetra-carboxy biphenyl — diamino, and 3 and 3 '4, 4'-dicarboxy diphenyl ether, — diamino, and 4 and 4 '3, 3'-dicarboxy diphenyl ether, — diamino, and 4 and 4 '2, 2'-dicarboxy diphenyl ether, Carboxy diphenyl ether compounds, such as — diamino, 2, 2', and 4 and 4 '5, 5'-tetra-carboxy diphenyl ether — diamino, and 3 and 3 '4, 4'-dicarboxy diphenylsulfone, — diamino, and 4 and 4 '3, 3'-dicarboxy diphenylsulfone, Carboxy diphenylsulfone compounds, such as — diamino, 2, 2', and 4 and 4 '5, 5'-tetra-carboxy diphenylsulfone Bis(carboxy phenoxyphenyl) alkane compounds, such as a 2 and 2-bis[4-(4-amino, 3-carboxy phenoxy) phenyl] propane Bis(carboxy phenoxy) biphenyl compounds, such as a 4 and 4'-bis(4-amino, 3-carboxy phenoxy) biphenyl The diamine compound which has COOH radicals, such as bis(carboxy phenoxyphenyl) sulfone compounds, such as a 2 and 2-bis[4-(4-amino, 3-carboxy phenoxy) phenyl] sulfone, can

be mentioned. Especially, in this invention, bis(3-carboxy, 4-aminophenyl) methane (MBAA) can be suitably used as aromatic series diamine which has the aforementioned (c) polar group.

[0023] As aromatic series diamine which has the aforementioned benzene ring of (d) plurality, it is a general formula (3).



(However, Bz in a formula shows the benzene ring, X and Y show independently direct coupling, and Bz, CH₂, C(CH₃)₂, O or SO₂, and n4 is 1 or ** 2.) What is shown is mentioned.

[0024] As an example of the aromatic series diamine which has the aforementioned benzene ring of (d) plurality - diamino diphenyl ether, and 4 and 4' 4, 4'-diamino diphenylmethane, The aromatic series diamine which has the two benzene rings, such as 4 and 4'-diaminodiphenyl sulfone and ortho tolidine, 1, 4-bis(4-amino phenoxy) benzene, 1, 3-bis(4-amino phenoxy) benzene, The aromatic series diamine which has the three benzene rings, such as 1, 3-bis(3-amino phenoxy) benzene, 1, and 4-bis(4-aminophenyl) benzene, Or the aromatic series diamine which has the four benzene rings, such as a bis[4-(4-amino phenoxy) phenyl] sulfone, 2, and 2-bis[4-(4-amino phenoxy) phenyl] propane, 1, and 4-bis(4-aminophenyl) biphenyl, is mentioned. Especially, in this invention, a 1 and 4-bis(4-aminophenyl) biphenyl (BAPP) can be suitably used as aromatic series diamine which has two or more aforementioned benzene rings.

[0025] In this invention, each component can be obtained by making it react by making it the amount from which a tetracarboxylic acid component serves as the equivalent mostly to the diamine whole quantity in the reaction rate of the inside of an organic solvent, and each component, and the mole ratio whose tetracarboxylic acid component is [as opposed to / suitably / one mol of diamines] about 0.95-1.2 mols. Since the viscosity of the constituent for polyimide system insulator layers will become small too much and printing nature will fall if the rate of said twist of tetracarboxylic dianhydride increases, it is not desirable. moreover -- although what is called oligomer from the thing of the amount of macromolecules can be used as a polyimide siloxane -- a logarithm -- viscosity (0.5g / 100ml) -- 0.05-3 -- especially the thing of 0.16-3 is desirable.

[0026] Moreover, when there are more rates of tetracarboxylic dianhydride than [about] 1.05 and an unreacted anhydrous ring is formed, although you may use it as it is, ring breakage half esterification may be carried out by the esterification agent. As for the amount of the alcohols used which are esterification agents, it is especially desirable the superfluous 1.1 to 20 time equivalent of a JI acid anhydride and that it is the 1.5 to 5 time equivalent. If there are few rates of alcohols, it becomes that in which an unreacted anhydrous ring remains and storage stability is inferior, and it becomes a poor solvent and solid content concentration falls, and since the paint film formation by printing etc. becomes less easy for not much superfluous alcohols, they are not desirable. Moreover, the reactant containing the alcohols which are esterification agents may be used as it is, and superfluous alcohols are distilled off under heating or reduced pressure, and it can also use them.

[0027] As an organic solvent in the above-mentioned reaction, nitrogenous solvent, for example, N,N-dimethylacetamide, N and N-diethyl acetamide, N,N-dimethylformamide, N, and N-diethyl formamide, A N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, Sulfur-containing atom solvents, for example, dimethyl sulfoxide, such as an imidazole and N-methyl caprolactam, Diethyl sulfoxide, a dimethyl sulfone, diethyl sulfone, hexa methyl sulfo RUAMIDO, etc., An oxygenated solvent, for example, a phenol system solvent, for example, cresol, a phenol, Triethylene glycol wood ether (TORIGU lime), ether system solvents (jig lime), for example, diethylene-glycol wood ether, such as a xlenol, tetraglyme, dioxane, a tetrahydrofuran, gamma-butyrolactone, etc. can be mentioned. Especially, in this invention, diethylene-glycol wood ether, triethylene glycol wood ether, and gamma-butyrolactone can be suitably used as an organic solvent. Moreover, it is desirable to add basic compound solvents, such as a N-methyl-2-pyrrolidone and an imidazole, at 2 - 15% of a rate to these suitable organic solvents.

[0028] In this invention, it is desirable by heating at 130 - 250 degrees C of abbreviation especially suitably for about 0.2 to 24 hours, for example, introducing 100 degrees C or more of humidification nitrogen into the steam on reaction mixture to perform a polymerization reaction to the bottom of circulation of humidification nitrogen, carrying out stirring mixing of the mixture

of organic solvents which added each aforementioned reaction component to the organic solvent using the reaction vessel equipped with the agitator. By performing a polymerization reaction to the bottom of circulation of this humidification nitrogen, the viscosity rise by the polar group of the aromatic series diamine which has a polar group in polymerization reaction mixture, especially the hydrogen bond of COOH radicals can be prevented. Moreover, the polymerization reaction mixture by which viscosity was stabilized can be obtained. If a polymerization is performed without circulating this humidification nitrogen, during a polymerization anaphase, polymerization liquid will get twisted around a stirring shaft according to the wye ZERUBERUGU effectiveness, a capacitor will be covered with polymerization liquid, a polymerization system will be blockaded, and continuation of a polymerization reaction will become difficult.

[0029] As the aforementioned humidification nitrogen gas, since the dew-point of industrial use nitrogen gas is about -60 degrees C, it is desirable that add a heating steam to nitrogen gas and a dew-point uses -10 degrees C or more of things which were made to increase especially the moisture content of 0 degrees C or more, and were humidified. This humidification nitrogen gas may be introduced, after you may introduce from the early stages of a polymerization reaction or a polymerization reaction progresses to some extent.

[0030] The polyimide siloxane or polymerization reaction mixture which is the polyimide polymer which carried out separation acquisition from said polymerization reaction mixture is used for the constituent for polyimide system insulator layers of this invention as it is. As opposed to the (b) polyimide polymer 100 weight section (b) isocyanate, and/or an epoxy resin 1 - the 100 weight sections, desirable — 1 - 50 weight section — especially — 2 - 40 weight section and (Ha) an organic solvent — mixing — suitable — further — a detailed filler and a color pigment — hang down, at least one sort of an inhibitor, a leveling agent, an adhesion amelioration agent, and a defoaming agent is made to contain, and it can obtain. especially — (**) — the polyimide siloxane 100 weight section of organic solvent fusibility — receiving — (**) — isocyanate and/or an epoxy resin 2 - 40 weight sections, and the thing that consists of 2 - 30 weight section (Ha) organic solvent 50 - the 200 weight sections, and the (d) detailed filler 20 - the 150 weight sections especially are suitable. And that whose viscosity is 10-600poise is suitable for this constituent for polyimide system insulator layers.

[0031] As long as it is the thing which has an isocyanate radical in 1 molecule, especially the thing which it has two or more pieces as isocyanate used in this invention, what kind of thing may be used. For example, there is diisocyanate of aliphatic series, an alicycle group, or aromatic series etc. as such isocyanate. For example, 1 and 4-tetramethylene di-isocyanate, 1, 5-pentamethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl -To 1 and 6-, KISAMECHI range isocyanate, Lysine diisocyanate, 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (isophorone diisocyanate), 1, 3-bis(isocyanate methyl)-cyclohexane, 4, and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, Tolylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, xylylene diisocyanate, etc. can be mentioned.

[0032] Furthermore, you may be what is guided from the multiple-valued isocyanate of aliphatic series, an alicycle group, or aromatic series, for example, isocyanurate denaturation multiple-valued isocyanate, buret denaturation multiple-valued isocyanate, urethane denaturation multiple-valued isocyanate, etc. as isocyanate. Moreover, the block multiple-valued isocyanate in which the isocyanate used for this invention blocked the ISHISHIANE-TO radical of multiple-valued isocyanate by the block agent suitably is used suitably.

[0033] as the aforementioned blocking agent, there are for example, an alcoholic system, a phenol system, an activity methylene system, a mercaptan system, an acid-amide system, an acid imide system, an imidazole system, a urea system, an oxime system, an amine system, an imide system compound, a pyridine system compound, etc., and independent in these — or you may mix and use it. As a concrete blocking agent, as an alcoholic system, a methanol, ethanol, As a phenols system, such as propanol, a butanol, 2-ethylhexanol, methyl cellosolve, butyl cellosolve, methyl KARUPITO-RU, benzyl alcohol, and a cyclohexanol A phenol, cresol, ethylphenol, butylphenol, nonyl phenol, a dinonyl phenol, a styrene-ized phenol, hydroxybenzoic-

acid ester, etc. as an activity methylene system Dimethyl malonate, a diethyl malonate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, an acetylacetone, etc. as a mercaptan system Butyl mercaptan Dodecyl mercaptan etc. as an acid-amide system An acetanilide, the acetic amide, epsilon caprolactam, delta-valerolactam, gamma-PUCHIRO lactam, etc. as an acid imide system As succinimid, maleic-acid imide, and an imidazole system, as an imidazole, 2-methylimidazole, and a urea system A urea, thiourea, an ethylene urea, etc. as an oxime system HORUMU aldoxime, aceto aldoxime, the aceto oxime, methylethyl ketoxime, a cyclohexanone oxime, etc. as an amine system 2-hydroxypyridine, 2-hydroxyquinoline, etc. are mentioned as pyridine systems, such as sodium bisulfite, as bisulfites, such as ethyleneimine and polyethyleneimine, as an imines system, such as a diphenylamine, an aniline, and a carbazole.

[0034] ERASU TRON [BN-04 of especially the ERASU TRON [trade-name BN-P 17 and 4 and a 4'-diphenylmethane-diisocyanate BURROKU-ized object] by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., and the company, BN-08, BN-44, BN-45: Per [3] urethane denaturation multiple-valued isocyanate BURROKU-ized object 1 molecule – 5 organic functions. All can use usable] after desiccation isolation etc. suitably in a water emulsion article.

[0035] moreover, although what kind of thing may be used as an epoxy resin (epoxy compound) in this invention as long as it has an epoxy group, especially weight per epoxy equivalent is 100 to about 1000, and molecular weight is 300 to about 5000 -- the epoxy resin of the shape of

) liquefied or a solid-state is desirable. For example, the epoxy resin of the bisphenol A mold or a bisphenol female mold, the epoxy resins (oil-ized shell company make: Epicoat 806, Epicoat 825, etc.) (oil-ized shell company make: Epicoat 152, Epicoat 154, and Epicoat 180 series, Epicoat 157 series, Epicoat 1032 series, Ciba-Geigy make : MT0163 etc.) of three or more organic functions, etc. can be mentioned. 0.01-10 weight section extent use of the catalyst which promotes hardening of epoxy resins, such as imidazole derivatives, such as hydrazides, 2-ethyl, and 4-methyl imidazole, may be carried out to the epoxy resin 100 weight section with the aforementioned epoxy resin.

[0036] this invention -- setting -- the amount of isocyanate and/or the epoxy resin used (in concomitant use, it is the total quantity) -- the polyimide siloxane 100 weight section -- receiving -- the 1 – 100 weight section -- desirable -- 2 – 40 weight section -- it is 2 – 30 weight section especially preferably. Isocyanate and/or the member of everything [amount / of the epoxy resin used] but said insulator layer which heat-treats the constituent for polyimide system insulator layers as it is out of range, and is obtained, especially adhesion with IC closure resin fall, or solvent resistance worsens or thermal resistance gets worse. Moreover, the dissociation catalyst except the blocking agent of an isocyanate blocking object, for example, dibutyl tin JIRAURO-T0 etc., may be added. The amount of a dissociation catalyst has desirable 0 – 25 weight section extent to the multiple-valued isocyanate blocking object 100 weight section.

[0037] Although the organic solvent used for the aforementioned reaction can be used as an organic solvent (Ha) used for the constituent for polyimide system insulator layers in this invention Suitably Nitrogenous solvent, for example, N,N-dimethylacetamide, N, and N-diethyl acetamide, N,N-dimethylformamide, N, and N-diethyl formamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, N-methyl caprolactam, etc., A sulfur-containing atom solvent, for example, dimethyl sulfoxide, diethyl sulfoxide, A dimethyl sulfone, diethyl sulfone, hexa methyl sulfo RUAMIDO, etc., An oxygenated solvent, for example, a phenol system solvent, for example, cresol, a phenol, Jig lime system solvents (jig lime), for example, diethylene-glycol wood ether, such as a xylol, Triethylene glycol wood ether (TORIGU lime), tetraglyme, etc. can mention an acetone, ethylene glycol, dioxane, a tetrahydrofuran, gamma-butyrolactone, etc. Especially, N-methyl-2-pyrrolidone, N, and N-dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N, and N-diethyl formamide, N,N-dimethylacetamide, N, and N-diethyl acetamide, gamma-butyrolactone, triethylene glycol wood ether, diethylene-glycol wood ether, etc. can be used suitably.

[0038] In this invention, it is still more desirable a detailed filler, a color pigment, and to hang down and to use at least one sort of an inhibitor, a leveling agent, an adhesion amelioration agent, and a defoaming agent, and it is desirable to use together at least two sorts in a detailed filler, a color pigment, and a defoaming agent especially.

[0039] As the aforementioned detailed filler, although the thing of what kind of magnitude and a gestalt may be used, that 0.001–15 micrometers of whose mean particle diameter are 0.005–5 micrometers especially is desirable. Since a crack occurs or the bending section milks when the paint film which will be obtained if this thing out of range is used is crooked, it is not desirable. As a detailed filler, detailed organic fillers, such as detailed inorganic fillers, such as Aerosil, talc, a mica, and a barium sulfate, and a bridge formation NBR particle, are mentioned, for example.

[0040] In this invention, the amount of the detailed filler used is the 20 – 150 weight section, especially the 40 – 125 weight section in the detailed filler sum total to the polyimide polymer 100 weight section suitably. Since there is not much too much amount used, or a crack will occur by bending of a paint film if too not much few, or solder thermal resistance and copper foil allochroic worsen, the above-mentioned range is required. Moreover, when using it combining at least one sort of Aerosil, talc, a mica, or a barium sulfate, it is desirable to the polyimide polymer 100 weight section 1 – 50 weight section and to carry out 10–130 weight section use of Aerosil for at least one sort of 5 – 40 weight section, talc, a mica, or a barium sulfate to the polyimide polymer 100 weight section especially.

[0041] The need is accepted. Moreover, a copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, an eye — a man past his prime — green, Diarylide Yellow, and a crystal violet — Titanium oxide, carbon black, Naphthalene Black, an azo chelate system, A ** NZOIMIDAZORON system, the Quinacridone system, an isoindolinone system, a pyran SURON system, a jib — a ROM ANZANSURON system, an indan SURON system, and an ANSURA pyrimidine system — A flavan SURON system, a perylene system, a peri non system, a kino FUTARON system, a thioindigo system, Color pigments, such as a dioxazine system, an acrylic defoaming agent, an acrylic vinyl ether system defoaming agent, Defoaming agents, such as a fluorine system defoaming agent and a silicon system defoaming agent, the leveling agent of acrylic or a silicon system, Various additives, such as adhesion grant agents, such as phthalic anhydride, an imidazole system, a thiazole system, a triazole system, a silane coupling agent, and an anthraquinone system, can be used.

[0042] The thing by the Kyoeisha chemistry company as the aforementioned acrylic defoaming agent (Pori Flo –3, Pori Flo –7), The thing by the Kyoeisha chemistry company as an acrylic vinyl ether system defoaming agent (Flo-Wren AC-300, Flo-Wren AC-303, Flo-Wren AC-326F), As a silicon system defoaming agent, the Dow Corning thing (the FS antiform F-16, DB-100, DC-2, DK-1032-2, Payne Tad 56 and 54, DK Q 1-1086), the thing (KS-603) by the Shin-etsu chemistry company, etc. are mentioned. As for a defoaming agent, it is desirable to carry out 0.2–15 weight section extent use to the (b) polyimide copolymer 100 weight section.

[0043] the constituent for polyimide system insulator layers of this invention — (**) — a polyimide polymer and (**) — isocyanate and/or an epoxy resin and (Ha) an organic solvent, and the need are accepted, and in case it can obtain easily to homogeneity and mixes by stirring and mixing to it, it can mix in a high-boiling point solvent to it, and the specified quantity of said other components can be used as the solution constituent of a polyimide polymer. Even if it remains the reaction solution of a polyimide polymer as it is in mixing a solvent and making it a solution constituent, what diluted the reaction solution with the suitable organic solvent may be used.

[0044] It is desirable to use a thing 210 degrees C or less at 140 degrees C or more of boiling points as an organic solvent especially. If the organic solvents (for example, methyl TORIGU lime etc.) which are 200 degrees C or more are used 180 degrees C or more especially of especially boiling points, since dissipation by evaporation of a solvent will decrease extremely, and since it can print suitably convenient by screen-stencil etc. using the printing ink, it is the optimal. As for an organic solvent, it is desirable to carry out 60–200 weight extent use to the polyimide polymer 100 weight section. It is suitable for the above-mentioned solution constituent for polyimide system insulator layers from workability, solution physical properties, and its protective coat property that solution viscosity is 1–600poise at a room temperature.

[0045] The constituent for polyimide system insulator layers of this invention to for example, the pattern side of the electronic parts which have an insulating film and the pattern formed with the conductor on it After printing and applying with screen-stencil, a dispenser, etc. so that the

thickness of the desiccation film may be set to about 10–60 micrometers, the temperature of about 50–120 degrees C -- a 5 – 60–minute about room -- subsequently -- about 120–200 degrees C -- suitable -- 120–160 degrees C -- two 5 – 120–minute room [about] steps -- heating -- drying -- suitable -- an elastic modulus -- 0.1–20kgf/mm² It is desirable to form an insulator layer. The constituent for polyimide system insulator layers of this invention has good adhesion with the various members of a conductive metal and an insulating material, and, moreover, it can also use it as heat-resistant adhesives in which low-temperature sticking by pressure is possible.

[0046] Moreover, the polyimide system insulation constituent of this invention has a heatproof and moisture resistance (PCT) while storage stability and printing are possible, and the hardening film which carried out stoving has a low elastic modulus (two or less [Suitably / 100 kgf(s)/mm] especially one to 100 kgf/mm²) and has good adhesion, solvent resistance, flexibility, and an electrical property, and it can give a good electric insulation protective coat.

[0047] the base material (insulating films, such as a pattern and a polyimide film) of the aforementioned insulator layer is natural -- since it has good moisture resistance and solvent resistance (for example, a methyl ethyl ketone, an acetone, isopropanol) with adhesion with IC ***** resin, flexibility, thermal resistance, and an electrical property, it excels as a protective coat as coat material. After forming this insulator layer, tinning is usually carried out, IC is

) connected after forming a bump, and it closes with encapsulant.

[0048]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained. The compound used in each following example is shown below with the cable address.

a-BPDA: -- 2, 3, 3', and 4' – biphenyl tetracarboxylic dianhydride DAPSi:alpha and omega – bis (3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane MBAA:bis(3-carboxy, 4-aminophenyl) methane

TG:TORIGU lime NMP: -- a N-methyl-2-pyrrolidone [0049] In each following example, evaluation of physical properties was performed as follows.

(Evaluation of a solution constituent)

Viscosity: Measure by E mold viscometer (Tokyo Keiki Co., Ltd. make), 25 degrees C, and ST rotor use.

Tensile strength: ASTM D It measured by 882.

Elongation: ASTM D It measured by 882.

Elastic modulus (modulus of elasticity in tension): ASTM It measured by D882.

[0050] 2080.1 g (7.07 mols) a-BPDA and methyl TORIGU (lime TG) 3500g were taught to the reaction vessel with an equipped with example of comparison 1 agitator capacity of 20l., and

) heating stirring was carried out at 180 degrees C under the nitrogen (dew-point: -60 degrees C) ambient atmosphere which does not carry out humidification processing. alpha, 5152.7 g (5.95 mols) omega-bis(3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane (amino equivalent 433), and TG1800g were added, and heating stirring was carried out for 60 minutes at 180 degrees C. Furthermore, MBAA300.6g (1.05 mols) and TG1750g were added to this reaction solution, and heating stirring was carried out at 180 degrees C. 5-hour postpolymerization reaction mixture got twisted around a stirring shaft, and continuation of a reaction became difficult. Stirring was stopped and heating was continued for 5 hours. The obtained polyimide siloxane solutions were 51 % of the weight of polymer solid content, and etainh0.151 of a polymer, and solution viscosity was 19poise.

[0051] Example 1 nitrogen-gas-atmosphere mind was changed into the bottom of a humidification nitrogen (dew-point: 23.6 degrees C) ambient atmosphere, and also the polymerization reaction was performed like the example 1 of a comparison. Even if 5 hours passed after the polymerization, polymerization liquid did not get twisted around a stirring shaft, stirring was continued, and the reaction was continued. 10 hours after is hypoviscosity and was able to take out the polymerization reaction solution from the reaction vessel immediately. The obtained polyimide siloxane solutions were 51 % of the weight of polymer solid content, and etainh0.179 of a polymer, and solution viscosity was 25poise.

[0052] Example 2 methyl TORIGU lime 3500g was changed into the mixed solvent of methyl

TORIGU lime 2800g and NMP700g, and also the polymerization reaction was performed like the example 1. Even if 5 hours passed after the polymerization, polymerization liquid did not get twisted around a stirring shaft, stirring was continued, and the reaction was continued. 10 hours after is hypoviscosity and was able to take out the polymerization reaction solution from the reaction vessel immediately. The obtained polyimide siloxane solutions were 51 % of the weight of polymer solid content, and etainh0.172 of a polymer, and solution viscosity was 23poise.

[0053] In 100g of solutions which added TG to the polyimide siloxane obtained in the example 1 of a comparison, and adjusted [container / example of comparison 2 glass] polyimide siloxane concentration to 50% of the weight As 6g (oil-ized shell company make, Epicoat 157S70) of epoxy resins, and a color pigment, Phthalocyanine Green 1g, As a catalyst, 2-ethyl and 4-methyl imidazole 0.18g and 0.06g of phthalic anhydride, Aerosil (mean diameter: 0.01 micrometers) 9.0g, 22.4g (mean diameter: 0.3 micrometers) of barium sulfates, Teach talc (mean particle diameter: 1.8 micrometers) 5.6g, mica (mean particle diameter: 2.6 micrometers) 9.0g, and FURORE-N AC-326F (Kyoeisha defoaming agent)2.8g, and it stirs at a room temperature (25 degrees C) for 2 hours. The solution constituent (solution viscosity: 480poise) of a polyimide siloxane which homogeneity was made to mix was obtained. This solution constituent was screen-stenciled on copper foil, stoving was carried out for 60 minutes at 160 more degrees C for 30 minutes by 80 degrees C, and the insulator layer (hardening film) without a pinhole with a thickness of 40 micrometers was formed. The mechanical physical properties of this hardening film were 2 2 and 15% of elongation with a tensile strength of 0.66 kgf/mm, and a 12 kgf/mm modulus of elasticity in tension. Since the molecular weight (etainh) of a polyimide siloxane was low, it was the hardening film with a little small a little weak reinforcement.

[0054] The polyimide siloxane which replaced with the polyimide siloxane obtained in the example 1 of example 3 comparison, and was obtained in the example 1 was used, and also the solution constituent (solution viscosity: 600poise) of a polyimide siloxane was obtained like the example 2 of a comparison. This solution constituent was screen-stenciled on copper foil, stoving was carried out for 60 minutes at 160 more degrees C for 30 minutes by 80 degrees C, and the insulator layer (hardening film) without a pinhole with a thickness of 40 micrometers was formed. The mechanical physical properties of this hardening film were 2 2 and 24% of elongation with a tensile strength of 0.90 kgf/mm, and a 12 kgf/mm modulus of elasticity in tension, and were good. Moreover, this solution constituent had storage stability (hypoviscosity is comparatively kept long period of time almost constant) and good printing nature, and the hardening film showed good adhesion.

[0055] The polyimide siloxane which replaced with the polyimide siloxane obtained in the example 1 of example 4 comparison, and was obtained in the example 2 was used, and also the solution constituent (solution viscosity: 590poise) of a polyimide siloxane was obtained like the example 2 of a comparison. This solution constituent was screen-stenciled on copper foil, stoving was carried out for 60 minutes at 160 more degrees C for 30 minutes by 80 degrees C, and the insulator layer (hardening film) without a pinhole with a thickness of 40 micrometers was formed. The mechanical physical properties of this hardening film were 2 2 and 26% of elongation with a tensile strength of 0.90 kgf/mm, and a 10 kgf/mm modulus of elasticity in tension, and were good. Moreover, this solution constituent had storage stability (hypoviscosity is comparatively kept long period of time almost constant) and good printing nature, and the hardening film showed good adhesion.

[0056]

[Effect of the Invention] Without bringing about a molecular weight fall according to the manufacturing method of this invention, it becomes possible to press down a viscosity rise of polymerization liquid and to manufacture a polyimide polymer, and it can prevent that polymerization liquid coils around an agitator (especially stirring shaft) during a polymerization reaction, and the special actuation for reducing viscosity into a polymerization reaction process is not needed.

[0057] Moreover, the constituent for polyimide system insulator layers of this invention has storage stability (hypoviscosity is comparatively kept long period of time almost constant) and good printing nature, and it has the good hardening film property.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-12664

(P2002-12664A)

(43)公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード ⁸ (参考) |
|--------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------------------|
| C 08 G 73/10 | | C 08 G 73/10 | 4 J 0 0 2 |
| C 08 K 3/00 | | C 08 K 3/00 | 4 J 0 3 8 |
| 5/00 | | 5/00 | 4 J 0 4 3 |
| 5/29 | | 5/29 | 5 G 3 0 5 |
| C 08 L 63/00 | | C 08 L 63/00 | C |
| | 審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 10 頁) 最終頁に続く | | |

(21)出願番号 特願2000-195883(P2000-195883)

(22)出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 石川 賢治

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 松井 勇二

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリイミド重合体の製造法、ポリイミド系絶縁膜用組成物

(57)【要約】

【課題】ポリイミドシロキサンの製造における、重合液の粘度上昇を押さえて攪拌機への重合液の巻き付けを防止し、工程中に粘度を低下させるための特別な操作を必要としないポリイミド重合体の製造法を提供する。

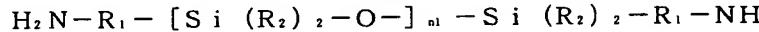
【解決手段】(a)耐熱性ポリイミドを与えるテトラカルボン酸成分と、(b)ジアミノポリシロキサン、(c)極性基を有する芳香族ジアミン及び場合により(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンからなるジアミン成分との重合を、攪拌機を備えた反応槽を用いて有機溶媒中、加湿窒素の流通下に行うポリイミド共重合体の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)耐熱性ポリイミドを与え得るテトラカルボン酸成分と、(b)ジアミノポリシロキサン、(c)極性基を有する芳香族ジアミン及び場合により(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンからなるジアミン成分との重合を、攪拌機を備えた反応槽を用いて有機溶媒中、加湿窒素の流通下に行うことと特徴とするポリイミド重合体の製造法。

*

(但し、式中のR₁は2価の炭化水素基又はフェニル基を示し、R₂は独立に炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基を示し、n1は3～30の整数を示す。)で示されるものである請求項1に記載のポリイミド重合体の※



(1)

(但し、式中のB_zはベンゼン環を示し、XおよびYは独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、B_zまたはSO₂を示し、r1はCOOHまたはOHを示し、n2は1又は2、好ましくは1であり、n3は0、1または2、好ましくは1である。)で示され★



(2)

(但し、式中のB_zはベンゼン環を示し、XおよびYは独立に直接結合、B_z、CH₂、C(CH₃)₂、OまたはSO₂を示し、n4は1または2である。)で示されるものである請求項1に記載のポリイミド重合体の製造法。

【請求項6】 重合が、100℃以上の温度で行われる請求項1に記載のポリイミド重合体の製造法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の製造法によって得られる(i)ポリイミド重合体100重量部、(ii)イソシアネートおよび/またはエポキシ樹脂1～100重量部、特に2～40重量部及び(iii)有機溶媒からなるポリイミド系絶縁膜用組成物。

【請求項8】 さらに、微細フィラー、着色顔料、たれ防止剤、レベリング剤、密着性改良剤および消泡剤の少なくとも1種を含有する請求項8に記載のポリイミド系絶縁膜用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

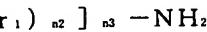
【発明の属する技術分野】この発明は、ポリイミド重合体の製造法およびそれによって得られたポリイミド重合体を必須成分とするポリイミド系絶縁膜用組成物に係わるものである。この発明によれば、分子量低下をもたらすことなく重合液の粘度上昇を押さえてポリイミド重合体を製造することが可能になり、重合反応中に重合液が攪拌機(特に、攪拌軸)に巻き付くことを防止することができ、重合反応工程中に粘度を低下させるための特別な操作を必要としない。また、この発明のポリイミド系

* 【請求項2】 ジアミン成分が、(b)ジアミノポリシロキサン45～90モル%、(c)極性基を有する芳香族ジアミン0.5～40モル%及び(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミン0～50モル%からなる請求項1に記載のポリイミド重合体の製造法。

【請求項3】 (b)ジアミノポリシロキサンが、一般式(1)

※製造法。

【請求項4】 (c)極性基を有する芳香族ジアミンが、一般式(2)



(3)

★るものである請求項1に記載のポリイミド重合体の製造法。

【請求項5】 (d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンが、一般式(3)

絶縁膜用組成物は、貯蔵安定性および印刷性が良好で、硬化膜の物性が良好である。

【0002】

【従来の技術】従来、芳香族ポリイミド、エポキシ樹脂などを電気絶縁性の保護膜として利用することは、例えば、固体素子への絶縁膜、半導体集積回路、フレキシブル配線板などの絶縁膜の用途において知られている。エポキシ樹脂は耐メッキ性および基板との良好な密着性を有しているためエポキシダムなどに使用されているが、反面、前述の絶縁膜として使用した場合に、熱硬化によって形成される絶縁膜が剛直であり、柔軟性が小さく、屈曲性に劣るという問題があった。

【0003】また、一般に芳香族ポリイミドは、有機溶媒に溶解し難いために、芳香族ポリイミドの前駆体(芳香族ポリアミック酸)の溶液として使用して、塗布膜を形成し、次いで乾燥とイミド化とを高温で長時間加熱処理することによって芳香族ポリイミドの保護膜を形成する必要があり、保護すべき電気または電子部材自体が熱劣化するという問題があった。

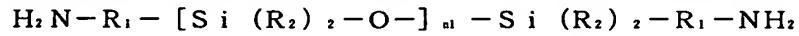
【0004】一方、有機溶媒に可溶性の芳香族ポリイミドは、例えば、特公昭57-41491号公報に記載されているようにビフェニルテトラカルボン酸成分とジアミン化合物とを有機極性溶媒中で重合及びイミド化した芳香族ポリイミドが知られているが、そのポリイミドは、シリコンウエハー、ガラス板、フレキシブル基板などとの密着性(接着性)が充分でなかったので予め基板などを密着促進剤で処理しておく必要があった。

【0005】このため、有機溶媒に可溶性のポリイミドとしてポリイミドシロキサンが提案され、このポリイミドシロキサンとイソシアネートおよび／またはエポキシ樹脂とを必須成分とする絶縁性ポリイミドシロキサン組成物が耐熱性、電気絶縁性および基板との密着性を兼ね備えていることが知られている。特に、カルボキシル基やヒドロキシル基などの極性基を有する芳香族ジアミンを使用して得られたポリイミドシロキサンは、イソシアネートおよび／またはエポキシ樹脂と併用することによって良好な膜特性、例えば耐熱性、密着性、ハンドラックス性および耐スズメッキ液性を有することから、最近使用され始めている。

【0006】しかし、従来公知のポリイミドシロキサンの製造方法では、重合中に重合液粘度が上昇し攪拌棒に絡み付き重合継続が困難になるという問題があった。このため、プロセスの途中で重合液粘度を低下させることが必要になり、例えば加熱下で攪拌を停止し数時間程度粘度低下を待つなどの粘度低下工程を採用しており、重合操作に長時間を要していた。一方、この粘度低下のための工程を省略して重合を継続すると、重合液が攪拌棒に絡み付いて上昇し、ついには還流器まで到達し廃棄系を閉塞させる危険な状態をもたらす場合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、前記の極性基を有する芳香族ジアミンを使用するポリイミドシロキサンの製造法における重合液の粘度上昇という*



(1)

(但し、式中のR₁は2価の炭化水素基又はフェニル基を示し、R₂は独立に炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基を示し、n1は3～30の整数を示す。) で示※



(2)

(但し、式中のBzはベンゼン環を示し、XおよびYは独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、BzまたはSO₂を示し、r1はCOOHまたはOHを示し、n2は1又は2、好ましくは1であり、★



(但し、式中のBzはベンゼン環を示し、XおよびYは独立に直接結合、Bz、CH₂、C(CH₃)₂、OまたはSO₂を示し、n4は1または2である。) で示されるものである前記のポリイミド重合体の製造法。

【0013】5) 重合が、100℃以上の高い温度で行われる前記のポリイミド重合体の製造法。

6) さらに、微細無機フィラー、着色剤、顔料、たれ防止剤、レベリング剤、密着性改良剤および消泡剤の少なくとも1種を含有する前記のポリイミド系絶縁膜用組成物。

【0014】この発明において、好適には(a)耐熱性ポ

* 問題を改良してポリイミドシロキサンを安全にかつ生産性良く製造するポリイミド重合体の製造法、およびその製造法によって得られるポリイミド重合体を使用したポリイミド系絶縁膜用組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、(a)耐熱性ポリイミドを与えるテトラカルボン酸成分と、(b)ジアミノポリシロキサン、(c)極性基を有する芳香族ジアミン及び場合により(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンからなるジアミン成分との重合を、攪拌機を備えた反応槽を用いて有機溶媒中、加湿窒素の流通下に行なうことを特徴とするポリイミド重合体の製造法に関する。

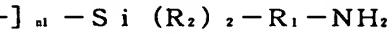
【0009】また、この発明は、前記の製造法によって得られる(i)ポリイミド重合体100重量部、(ii)イソシアネートおよび／またはエポキシ樹脂1～100重量部、特に2～40重量部及び(iii)有機溶媒からなるポリイミド系絶縁膜用組成物に関する。

【0010】

20 【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を次に示す。

1) ジアミン成分が、(b)ジアミノポリシロキサン45～90モル%、(c)極性基を有する芳香族ジアミン0.5～40モル%及び(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミン0～50モル%からなる前記のポリイミド重合体の製造法。

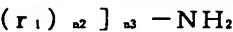
2) (b)ジアミノポリシロキサンが、一般式(1)



(1)

※されるものである前記のポリイミド重合体の製造法。

30 【0011】3) (c)極性基を有する芳香族ジアミンが、一般式(2)



(2)

★n3は0、1または2、好ましくは1である。) で示されるものである前記のポリイミド重合体の製造法。

【0012】4) (d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンが、一般式(3)



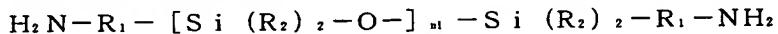
(3)

40 リイミドを与えるテトラカルボン酸成分と、(b)ジアミノポリシロキサン45～90モル%、(c)極性基を有する芳香族ジアミン0.5～40モル%及び(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンの少なくとも1種0～50モル%からなるジアミン成分とを、攪拌機を備えた反応槽を用いて有機溶媒中、加湿窒素の流通下に重合させてポリアミック酸としさらにイミド化するか、あるいはポリアミック酸とする工程を省略して比較的の高温で一段でイミド化してポリイミド重合体を製造することができる。前記の(a)耐熱性ポリイミドを与えるテトラカルボン酸成分とジアミンとの重合反応は、ランダム、

ブロックあるいは2種以上のホモ反応後の混合（場合により更に再結合反応）のいずれにより行ってもよい。前記のポリイミドシロキサンであるポリイミド重合体は溶液から単離することなくそのまま使用することもできる。

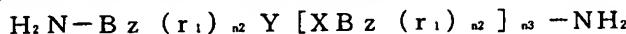
【0015】前記のジアミン成分は、(b)ジアミノポリシロキサン成分の割合が45～90モル%、(c)極性基を有する芳香族ジアミン成分の割合が0.5～40モル%、及び(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミン成分の割合が0～50モル%であることが好ましい。いずれかの成分が多すぎたり、少な過ぎたりしてこれらの範囲をはずれると、保護膜の曲率半径が小さくなり耐屈曲性が低下したり、密着性あるいは耐熱性が低下したり、耐湿性が低下する傾向がある。

【0016】前記の(a)耐熱性ポリイミドを与える得るテトラカルボン酸成分としては、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, *



(但し、式中のR₁は2価の炭化水素基又はフェニル基を示し、R₂は独立に炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基を示し、n1は3～30の整数を示す。)で示される化合物、好ましくは前記式中R₁およびR₂が炭素数2～6、特に炭素数3～5の複数のメチレン基またはフェニレン基であるものが好ましい。また、前記式においてn1が4～30、特に4～20であることが好ましい。ジアミノポリシロキサンが混合物である場合には、アミノ当量から計算される平均値のn1が3～30の範囲内であることが好ましい。

【0019】前記の(b)ジアミノポリシロキサンの具体



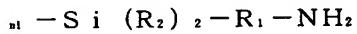
(但し、式中のB₂zはベンゼン環を示し、XおよびYは独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、B₂zまたはSO₂を示し、r₁はCOOHまたはOH、好ましくはCOOHを示し、n2は1又は2、好ましくは1であり、n3は0、1または2、好ましくは1である。)で示されるものが挙げられる。

【0021】前記の(c)極性基を有する芳香族ジアミン化合物としては、2, 4-ジアミノフェノールなどのジアミノフェノール化合物類、3, 3'-ジアミノ、4, 4'-ジハイドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ、3, 3'-ジハイドロキシビフェニル、4, 4' -

* 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 5-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物などの脂環族系のテトラカルボン酸二無水物や、これらのテトラカルボン酸やハーフエステルなどが挙げられる。

【0017】前記のテトラカルボン酸成分は1種を単独で使用してもよくあるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。特に、高濃度のポリイミド重合体を得るために溶媒への溶解性が高く、得られるイミド系絶縁膜の耐熱性も高いテトラカルボン酸成分として、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, *

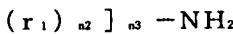
【0018】前記のジアミンの1成分である(b)ジアミノポリシロキサンは、一般式(1)



(1)

※的化合物の例としては α , ω -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0020】前記の(c)極性基を有する芳香族ジアミンとしては、一般式(2)



(2)

40 ジアミノ、2, 2' -ジハイドロキシビフェニル、4, 4' -ジアミノ、2, 2', 5, 5' -テトラハイドロキシビフェニルなどのヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3' -ジアミノ、4, 4' -ジハイドロキシジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノ、3, 3' -ジハイドロキシジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノ、2, 2' -ジハイドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ、4-ハイドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ、3-ハイドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ、4-ハイドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4' -

ジアミノ, 2, 2', 5, 5' -テトラハイドロキシジフェニルメタンなどのヒドロキシジフェニルアルカン化合物類、3, 3' -ジアミノ, 4, 4' -ジハイドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ, 3, 3' -ジハイドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ, 2, 2' -ジハイドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ, 2, 2', 5, 5' -テトラハイドロキシジフェニルエーテル化合物類、3, 3' -ジアミノ, 4, 4' -ジハイドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノ, 3, 3' -ジハイドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノ, 2, 2' -ジハイドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノ、2, 2', 5, 5' -テトラハイドロキシジフェニルスルホンなどのヒドロキシジフェニルスルホン化合物類、2, 2-ビス [4-(4-アミノ, 3-ハイドロキシフェノキシ) フェニル] プロパンなどのビス(ハイドロキシフェニキシフェニル) アルカン化合物類、4, 4' -ビス(4-アミノ, 3-ハイドロキシフェノキシ) ビフェニルなどのビス(ハイドロキシフェノキシ) ビフェニル化合物類、2, 2-ビス [4-(4-アミノ, 3-ハイドロキシフェノキシ) フェニル] スルホンなどのビス(ハイドロキシフェニキシフェニル) スルホン化合物類などのOH基を有するジアミン化合物を挙げることができる。

【0022】前記の(c)極性基を有する芳香族ジアミンの具体例としては、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノ安息香酸などのベンゼンカルボン酸類、3, 3' -ジアミノ, 4, 4' -ジカルボキシビフェニル、4, 4' -ジアミノ, 3, 3' -ジカルボキシビフェニル、4, 4' -ジアミノ, 2, 2' -ジカルボキシビフェニル、4, 4' -ジアミノ, 2, 2', 5, 5' -テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシビフェニル化合物類、3, 3' -ジアミノ, 4, 4' -ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノ, 3, 3' -*

$H_2N-[B_2X] \leftrightarrow Y[XB_2] \leftrightarrow -NH_2$

(但し、式中のB₂はベンゼン環を示し、XおよびYは独立に直接結合、B₂、CH₂、C(CH₃)₂、OまたはSO₂を示し、nは1または2である。)で示されるものが挙げられる。

【0024】前記の(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンの具体例としては、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、o-トリジンなどのベンゼン環を2個有する芳香族ジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼンなどのベンゼン環を3個有する芳香族ジアミン、あるいはビス[4-(4-ア

*ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノ, 2, 2' -ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス [3-アミノ, 4, 1-カルボキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-アミノ, 3-カルボキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-アミノ, 4-カルボキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4' -ジアミノ, 2, 2', 5, 5' -テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシジフェニルアルカン化合物類、3, 3' -ジアミノ, 4, 4' -ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ, 3, 3' -ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ, 2, 2' -ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ, 2, 2', 5, 5' -テトラカルボキシジフェニルエーテルなどのカルボキシジフェニルエーテル化合物類、3, 3' -ジアミノ, 4, 4' -ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノ, 3, 3' -ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノ, 2, 2', 5, 5' -テトラカルボキシジフェニルスルホンなどのカルボキシジフェニルスルホン化合物類、2, 2-ビス [4-(4-アミノ, 3-カルボキシフェノキシ) フェニル] プロパンなどのビス(カルボキシフェノキシフェニル) アルカン化合物類、4, 4' -ビス(4-アミノ, 3-カルボキシフェノキシ) ビフェニルなどのビス(カルボキシフェノキシ) ビフェニル化合物類、2, 2-ビス [4-(4-アミノ, 3-カルボキシフェノキシ) フェニル] スルホンなどのビス(カルボキシフェノキシフェニル) スルホン化合物類などのCOOH基を有するジアミン化合物を挙げることができる。特に、この発明において、前記の(c)極性基を有する芳香族ジアミンとしてビス(3-カルボキシ, 4-アミノフェニル)メタン(MBAA)を好適に使用することができる。

【0023】前記の(d)複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンとしては、一般式(3)

$H_2N-[B_2X] \leftrightarrow Y[XB_2] \leftrightarrow -NH_2$

(3)

ミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル) ビフェニルなどのベンゼン環を4個有する芳香族ジアミンなどが挙げられる。特に、この発明において、前記の複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンとして1, 4-ビス(4-アミノフェニル) ビフェニル(BAPP)を好適に使用することができる。

【0025】この発明において、各成分を有機溶媒中、各成分の反応割合をジアミン全量に対してテトラカルボン酸成分がほぼ当量となる量、好適にはジアミン1モルに対してテトラカルボン酸成分が0.95~1.2モル程度のモル比にして反応させることによって得ることができる。テトラカルボン酸二無水物の割合が前記よりも

多くなるとポリイミド系絶縁膜用組成物の粘度が小さくなり過ぎ印刷性が低下するので好ましくない。また、ポリイミドシロキサンとしては、高分子量のものからオリゴマーといわれるものも使用できるが、対数粘度 (0.5 g / 100 ml) が 0.05 ~ 3、特に 0.16 ~ 3 のものが好ましい。

【0026】また、テトラカルボン酸二無水物の割合が 1.05 程度より多くて未反応無水環が形成される場合には、そのまま使用してもよいがエステル化剤で開環ハーフエステル化してもよい。エステル化剤であるアルコール類の使用量は、過剰なジ酸無水物の 1.1 ~ 2.0 倍当量、特に 1.5 ~ 5 倍当量であることが好ましい。アルコール類の割合が少ないと、未反応の無水環が残り貯蔵安定性が劣るものとなり、あまり過剰のアルコール類は貧溶媒となり固形分濃度が低下し印刷などによる塗膜形成が容易でなくなるので好ましくない。また、エステル化剤であるアルコール類を含む反応物はそのまま用いてもよいし、過剰のアルコール類を加熱や減圧下留去し使用することもできる。

【0027】上記の反応における有機溶媒としては、含窒素系溶媒、例えば N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、イミダゾール、N-メチルカプロラクタムなど、含硫黄原子溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど、含酸素溶媒、例えばフェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、エーテル系溶媒例えばジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル (トリグライム)、テトラグライム、ジオキサン、テトラヒドロフランや、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。特に、この発明において有機溶媒として、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトンを好適に使用することができる。また、これらの好適な有機溶媒に 2 ~ 15 % の割合で、N-メチル-2-ピロリドン、イミダゾールなどの塩基性化合物溶媒を添加することが好ましい。

【0028】この発明においては、攪拌機を備えた反応槽を用いて有機溶媒に前記の各反応成分を加えた有機溶媒混合物を攪拌混合しながら、好適には 100 ℃以上、特に 130 ~ 約 250 ℃に 0.2 ~ 2.4 時間程度加熱し、例えば反応液上の蒸気中に加湿窒素を導入することによって、加湿窒素の流通下に重合反応を行うことによって、重合反応液中で極性基を有する芳香族ジアミンの極性基、特に COOH 基同士の水素結合による粘度上昇を防止することができる。また、粘度の安定した重合

反応液を得ることができる。この加湿窒素の流通を行わないで重合を行うと、重合中、特に重合後期に重合液の粘度が上昇しワイゼルペルグ効果により重合液が攪拌軸に絡み付きコンデンサーに重合液が溜り、重合系を閉塞し重合反応の継続が困難になる。

【0029】前記の加湿窒素ガスとしては、工業用窒素ガスの露点が -60 ℃程度であるから、窒素ガスに加熱水蒸気を加えるなどして露点が -10 ℃以上、特に 0 ℃以上の水分含有量を増加させて加湿したものを使用することが好ましい。この加湿窒素ガスは重合反応の初期から導入してもよく、あるいは重合反応がある程度進んだ後に導入してもよい。

【0030】この発明のポリイミド系絶縁膜用組成物は、前記重合反応液から分離取得したポリイミド重合体であるポリイミドシロキサンあるいは重合反応液をそのまま使用して、(i) ポリイミド重合体 100 重量部に対して、(ii) イソシアネートおよび/またはエポキシ樹脂 1 ~ 100 重量部、好ましくは 1 ~ 50 重量部、特に 2 ~ 40 重量部及び (iii) 有機溶媒を混合し、好適には、さらに、微細フィラー、着色顔料、たれ防止剤、レベリング剤、密着性改良剤および消泡剤の少なくとも 1 種を含有させて得ることができる。特に、(i) 有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサン 100 重量部に対して、(ii) イソシアネートおよび/またはエポキシ樹脂 2 ~ 40 重量部、特に 2 ~ 30 重量部 (iii) 有機溶媒 50 ~ 200 重量部および (iv) 微細フィラー 20 ~ 150 重量部からなるものが好適である。そしてこのポリイミド系絶縁膜用組成物は粘度が 10 ~ 600 ポイズであるものが好適である。

【0031】この発明において使用するイソシアネートとしては、1 分子中にイソシアネート基を有するもの特に 2 個以上有するものであればどのようなものでもよい。例えば、このようなイソシアネートとして、脂肪族、脂環族または芳香族のジイソシアネート等があり、例えば 1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロンジイソシアネート)、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) -シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどを挙げることが出来る。

【0032】さらに、イソシアネートとして、脂肪族、脂環族または芳香族の多価イソシアネートから誘導されるもの、例えばイソシアヌレート変性多価イソシアネート、ビュレット変性多価イソシアネート、ウレタン変性

多価イソシアネート等であってもよい。また、本発明に用いるイソシアネートは、好適には多価イソシアネートのイシシアネート基をブロック剤でブロックしたブロック多価イソシアネートが好適に使用される。

【0033】前記のブロック化剤としては例えば、アルコール系、フェノール系、活性メチレン系、メルカブタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系化合物、ピリジン系化合物等があり、これらを単独あるいは、混合して使用してもよい。具体的なブロック化剤としては、アルコール系としてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2エチルヘキサノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等、フェノール系として、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等、活性メチレン系として、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等、メルカブタン系として、ブチルメルカブタン、ドデシルメルカブタン等、酸アミド系として、アセトアニド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等、酸イミド系として、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、イミダゾール系として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、尿素系として、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、オキシム系として、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム等、アミン系として、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等、イミン系として、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等、重亜硫酸塩として、重亜硫酸ソーダ等、ピリジン系として、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリン等が挙げられる。

【0034】特に、第一工業製薬社製のエラストロン〔商品名BN-P17、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネートブロック化体〕、同社のエラストロン〔BN-04、BN-08、BN-44、BN-45:ウレタン変性多価イソシアネートブロック化体1分子当たり3~5官能。いずれも水エマルジョン品で乾燥単離後使用可能〕などを好適に使用することができる。

【0035】また、この発明におけるエポキシ樹脂（エポキシ化合物）として、エポキシ基を有するものであればどのようなものでもよいが、特にエポキシ当量が100~1000程度であって、分子量が300~5000程度である液状又は固体状のエポキシ樹脂が好ましい。例えば、ビスフェノールA型やビスフェノールF型のエポキシ樹脂（油化シェル社製：エピコート806、エピコート825など）、3官能以上のエポキシ樹脂（油化シェル社製：エピコート152、エピコート154、エ

ピコート180シリーズ、エピコート157シリーズ、エピコート1032シリーズ、チバガイギー社製：MT0163など）などを挙げることができる。前記のエポキシ樹脂と共にヒドラジド類、2-エチル、4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などのエポキシ樹脂の硬化を促進する触媒を、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~10重量部程度使用してもよい。

【0036】この発明において、イソシアネートおよび/またはエポキシ樹脂の使用量（併用の場合は合計量）10は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは2~40重量部、特に好ましくは2~30重量部である。イソシアネートおよび/またはエポキシ樹脂の使用量が前記範囲外であると、ポリイミド系絶縁膜用組成物を加熱処理して得られる絶縁膜の他の部材、特にIC封止樹脂との密着性が低下したり耐溶剤性が悪くなるとか、あるいは耐熱性が悪化する。また、イソシアネートブロック化体のブロック化剤を除く解離触媒、例えばジブチル錫ジラウレートなどを添加してもよい。解離触媒の量は多価イソシアネートブロック化体100重量部に対して0~25重量部程度が好ましい。

【0037】この発明におけるポリイミド系絶縁膜用組成物に使用する（ \wedge ）有機溶媒としては、前記の反応に使用した有機溶媒を使用することができるが、好適には、含窒素系溶媒、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタムなど、含硫黄原子溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど、含酸素溶媒、例えばフェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、ジグライム系溶媒例えばジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラグライムなど、アセトン、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトンなどを挙げることができる。特に、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを好適に使用することができる。

【0038】この発明においては、さらに微細フィラー、着色顔料、たれ防止剤、レベリング剤、密着性改良剤および消泡剤の少なくとも1種を使用することが好ましく、特に微細フィラー、着色顔料および消泡剤のうち少なくとも2種を併用することが好ましい。

【0039】前記の微細フィラーとしては、どのような大きさ、形態のものでもよいが、平均粒子径が0.001～15μm、特に0.005～5μmのものが好ましい。この範囲外のものを使用すると得られる塗膜が屈曲したときに亀裂が発生したり、折り曲げ部が白化したりするので好ましくない。微細フィラーとしては、例えばアエロジル、タルク、マイカ、硫酸バリウムなどの微細無機フィラーや架橋NBR微粒子などの微細有機フィラーが挙げられる。

【0040】この発明において、微細フィラーの使用量は、好適にはポリイミド重合体100重量部に対して、微細フィラー合計で20～150重量部、特に40～125重量部である。使用量が、余り多すぎたり、余り少なすぎると塗膜の折り曲げによりクラックが発生したり、半田耐熱性、銅箔変色性が悪くなるので上記範囲が必要である。また、アエロジルとタルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも1種とを組み合わせて使用する場合、アエロジルをポリイミド重合体100重量部に対して1～50重量部、特に5～40重量部、タルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも1種をポリイミド重合体100重量部に対して、10～130重量部使用することが好ましい。

【0041】また、必要に応じてフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック、アゾキレート系、ベンゾイミダゾロン系、キナクリドン系、インンドリノン系、ピラソロン系、ジプロムアンザンスロン系、インダンスロン系、アンスラピリミジン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系などの着色顔料、アクリル系消泡剤、アクリルビニルエーテル系消泡剤、フッ素系消泡剤、シリコン系消泡剤などの消泡剤、アクリル系やシリコン系のレベリング剤、無水タル酸、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤、アントラキノン系などの密着性付与剤、などの各種添加剤を使用することができる。

【0042】前記のアクリル系消泡剤としては共栄社化学社製のもの（ポリフロー3、ポリフロー7）、アクリルビニルエーテル系消泡剤としては共栄社化学社製のもの（フローレンAC-300、フローレンAC-303、フローレンAC-326F）、シリコン系消泡剤としてはダウコーニング社製のもの（FSアンチフォームF-16、DB-100、DC-2、DK-1032-2、ペイントッド56、54、DK Q1-1086）や信越化学社製のもの（KS-603）などが挙げられる。消泡剤は、(1)ポリイミド共重合体100重量部に対して0.2～1.5重量部程度使用することが好ましい。

【0043】この発明のポリイミド系絶縁膜用組成物

は、(1)ポリイミド重合体、(2)イソシアネートおよび/またはエポキシ樹脂、および(3)有機溶媒、必要に応じて前記他成分の所定量を均一に、攪拌・混合することによって容易に得ることができ、混合する際、高沸点溶媒中で混合してポリイミド重合体の溶液組成物にすることができる。溶媒に混合させて溶液組成物にするにあたっては、ポリイミド重合体の反応溶液をそのままでも、又その反応溶液を適当な有機溶媒で希釈したものを使用してもよい。

【0044】特に、有機溶媒として、沸点140℃以上で210℃以下のものを使用することが好ましい。特に沸点180℃以上、特に200℃以上である有機溶媒（例えばメチルトリグライムなど）を使用すると、溶媒の蒸発による散逸が極めて減少するので、又その印刷インクを使用してスクリーン印刷などで印刷を支障なく好適に行うことができる最適である。有機溶媒は、ポリイミド重合体100重量部に対して60～200重量程度使用することが好ましい。上記ポリイミド系絶縁膜用溶液組成物は、室温で溶液粘度が1～600ポイズであることが作業性や溶液物性、その保護膜特性上などから適当である。

【0045】この発明のポリイミド系絶縁膜用組成物は、例えば絶縁性フィルムとその上に導体で形成されたパターンを有する電子部品のパターン面に、乾燥膜の厚さが10～60μm程度となるようにスクリーン印刷やディスペンサーなどによって印刷して塗布した後、50～120℃程度の温度で5～60分間程度、ついで120～200℃程度、好適には120～160℃で5～120分間程度の2段階で加熱し乾燥して、好適には弾性率が0.1～20kgf/mm²の絶縁膜を形成することが好ましい。この発明のポリイミド系絶縁膜用組成物は、導電性金属および絶縁材の各種部材との密着性が良好であり、低温圧着が可能でしかも耐熱性の接着剤として使用することもできる。

【0046】また、この発明のポリイミド系絶縁組成物は、貯蔵安定性および印刷可能で、加熱乾燥した硬化膜が低弾性率（好適には100kgf/mm²以下、特に1～100kgf/mm²）を有し良好な密着性、耐溶剤性、耐屈曲性、電気特性を有するとともに耐熱・耐湿性（PCT）を有しており、良好な電気絶縁保護膜を与えることができる。

【0047】前記の絶縁膜は、基材（パターン、ポリイミドフィルムなどの絶縁フィルム）は勿論IC封資止樹脂との密着性、耐屈曲性、耐熱性、電気特性と共に良好な耐湿性、耐溶剤性（例えば、メチルエチルケトン、アセトン、イソプロパノール）を有しているため、コート材として保護膜として優れているのである。この絶縁膜を形成した後、通常はスズメッキし、バンプを形成後、ICを接続し、封止剤で封止する。

【0048】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、この発明を説明する。以下の各例で使用した化合物をその略号と共に以下に示す。

a-BPDA: 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

DAPSi: α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン

MBAA: ビス(3-カルボキシ, 4-アミノフェニル)メタン

TG: トリグライム

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

【0049】以下の各例において、物性の評価は次のようにして行った。

(溶液組成物の評価)

粘度: E型粘度計(東京計器社製)、25°C、STローター使用にて測定。

引張強度: ASTM D 882 によって測定した。

伸び: ASTM D 882 によって測定した。

弾性率(引張弾性率): ASTM D 882 によって測定した。

【0050】比較例1

攪拌機を備えた容量20lの反応槽に、a-BPDA 2080.1g(7.07モル)、メチルトリグライム(TG)3500gを仕込み、加湿処理しない窒素(露点:-60°C)雰囲気下、180°Cで加熱攪拌した。

α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(アミノ当量433)5152.7g(5.95モル)、TG1800gを加え、180°Cで60分間加熱攪拌した。さらにこの反応溶液にMBAA 300.6g(1.05モル)及びTG1750gを加え、180°Cで加熱攪拌した。5時間後重合反応液は攪拌シャフトに絡み付き反応の継続が困難になった。攪拌を停止し、5時間加熱を継続した。得られたポリイミドシロキサン溶液は、ポリマー固形分51重量%、ポリマーの η_{inh} 0.151、溶液粘度は19ポイズであった。

【0051】実施例1

窒素雰囲気を加湿窒素(露点: 23.6°C)雰囲気下に変えた他は比較例1と同様にして重合反応を行った。重合後5時間経過しても重合液が攪拌軸に絡み付くことがなく、攪拌を継続して反応を続けた。10時間後も重合反応溶液は低粘度であり、直ちに反応槽から取り出せた。得られたポリイミドシロキサン溶液は、ポリマー固形分51重量%、ポリマーの η_{inh} 0.179、溶液粘度は25ポイズであった。

【0052】実施例2

メチルトリグライム3500gをメチルトリグライム2800gとNMP700gとの混合溶媒に変えた他は実施例1と同様にして重合反応を行った。重合後5時間経過しても重合液が攪拌軸に絡み付くことがなく、攪拌を継続して反応を続けた。10時間後も重合反応溶液は低

粘度であり、直ちに反応槽から取り出せた。得られたポリイミドシロキサン溶液は、ポリマー固形分51重量%、ポリマーの η_{inh} 0.172、溶液粘度は23ポイズであった。

【0053】比較例2

ガラス製容器に、比較例1で得たポリイミドシロキサンにTGを添加しポリイミドシロキサン濃度を50重量%に調整した溶液100gに、エポキシ樹脂(油化シェル社製、エピコート157S70)6g、着色顔料として

10 TG: トリグライム
NMP: N-メチル-2-ピロリドン
【0049】以下の各例において、物性の評価は次のようにして行った。

(溶液組成物の評価)

粘度: E型粘度計(東京計器社製)、25°C、STローター使用にて測定。

引張強度: ASTM D 882 によって測定した。

伸び: ASTM D 882 によって測定した。

弾性率(引張弾性率): ASTM D 882 によって測定した。

20 【0050】比較例1
攪拌機を備えた容量20lの反応槽に、a-BPDA 2080.1g(7.07モル)、メチルトリグライム(TG)3500gを仕込み、加湿処理しない窒素(露点:-60°C)雰囲気下、180°Cで加熱攪拌した。

α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロ

キサン(アミノ当量433)5152.7g(5.95モル)、TG1800gを加え、180°Cで60分間加熱攪拌した。さらにこの反応溶液にMBAA 300.6g(1.05モル)及びTG1750gを加え、180°Cで加熱攪拌した。5時間後重合反応液は攪拌シャフトに絡み付き反応の継続が困難になった。攪拌を停止し、5時間加熱を継続した。得られたポリイミドシロキサン溶液は、ポリマー固形分51重量%、ポリマーの η_{inh} 0.151、溶液粘度は19ポイズであった。

20 【0051】実施例1
比較例1で得られたポリイミドシロキサンに代えて実施例1で得られたポリイミドシロキサンを使用した他は比較例2と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物(溶液粘度: 600ポイズ)を得た。この溶液組成物を銅箔上にスクリーン印刷し、80°Cで30分間、更に

160°Cで60分間加熱乾燥して、厚み40μmのピンホールのない絶縁膜(硬化膜)を形成した。この硬化膜の機械的物性は、引張強度0.66kgf/mm²、伸び1.5%、引張弾性率12kgf/mm²であった。ポリイミドシロキサンの分子量(η_{inh})が低いため強度がやや小さくやや弱い硬化膜であった。

20 【0052】実施例2
比較例1で得られたポリイミドシロキサンに代えて実施例1で得られたポリイミドシロキサンを使用した他は比較例2と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物(溶液粘度: 600ポイズ)を得た。この溶液組成物を銅箔上にスクリーン印刷し、80°Cで30分間、更に

160°Cで60分間加熱乾燥して、厚み40μmのピンホールのない絶縁膜(硬化膜)を形成した。この硬化膜の機械的物性は、引張強度0.90kgf/mm²、伸び24%、引張弾性率12kgf/mm²であり、良好であった。また、この溶液組成物は貯蔵安定性(比較的低粘度が長期間ほぼ一定に保たれる)および印刷性が良好で、硬化膜が良好な密着性を示した。

20 【0053】実施例3
比較例1で得られたポリイミドシロキサンに代えて実施例2で得られたポリイミドシロキサンを使用した他は比較例2と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物(溶液粘度: 600ポイズ)を得た。この溶液組成物を銅箔上にスクリーン印刷し、80°Cで30分間、更に

160°Cで60分間加熱乾燥して、厚み40μmのピンホールのない絶縁膜(硬化膜)を形成した。この硬化膜の機械的物性は、引張強度0.90kgf/mm²、伸び24%、引張弾性率12kgf/mm²であり、良好であった。また、この溶液組成物は貯蔵安定性(比較的

20 【0054】実施例4
比較例1で得られたポリイミドシロキサンに代えて実施例3で得られたポリイミドシロキサンを使用した他は比較例3と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物(溶液粘度: 600ポイズ)を得た。この溶液組成物を銅箔上にスクリーン印刷し、80°Cで30分間、更に

160°Cで60分間加熱乾燥して、厚み40μmのピンホールのない絶縁膜(硬化膜)を形成した。この硬化膜の機械的物性は、引張強度0.90kgf/mm²、伸び24%、引張弾性率12kgf/mm²であり、良好であった。また、この溶液組成物は貯蔵安定性(比較的

20 【0055】実施例5
比較例1で得られたポリイミドシロキサンに代えて実施例4で得られたポリイミドシロキサンを使用した他は比較例4と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物(溶液粘度: 600ポイズ)を得た。この溶液組成物を銅箔上にスクリーン印刷し、80°Cで30分間、更に

160°Cで60分間加熱乾燥して、厚み40μmのピンホールのない絶縁膜(硬化膜)を形成した。この硬化膜の機械的物性は、引張強度0.90kgf/mm²、伸び24%、引張弾性率12kgf/mm²であり、良好であった。また、この溶液組成物は貯蔵安定性(比較的

低粘度が長期間ほぼ一定に保たれる) および印刷性が良好で、硬化膜が良好な密着性を示した。

【0056】

【発明の効果】この発明の製造法によれば、分子量低下をもたらすことなく重合液の粘度上昇を押さえてポリイミド重合体を製造することが可能になり、重合反応中に重合液が攪拌機(特に、攪拌軸)に巻き付くことを防止*

* することができ、重合反応工程中に粘度を低下させるための特別な操作を必要としない。

【0057】また、この発明のポリイミド系絶縁膜用組成物は、貯蔵安定性(比較的低粘度が長期間ほぼ一定に保たれる) および印刷性が良好で、良好な硬化膜特性を有している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ 識別記号
 C 0 8 L 79/08
 C 0 9 D 5/25
 179/08
 H 0 1 B 3/30

F I
 C 0 8 L 79/08
 C 0 9 D 5/25
 179/08
 H 0 1 B 3/30

テーマコード(参考)
 Z
 A
 D
 M }
 }

F ターム(参考) 4J002 AC033 BD123 CD052 CM041
 CP033 DG047 DJ017 DJ047
 DJ057 EE057 EL137 ER006
 EU117 EU167 EX037 FD013
 FD017 FD097 FD203 FD207
 FD347 GQ01
 4J038 DB002 DG262 DJ021 GA15
 KA06 KA08 NA21 NA26 PB09
 PC02 PC08
 4J043 PA04 QB31 RA37 SA06 SA62
 SA71 SA85 SB02 TA14 TA22
 TB01 TB02 UA121 UA122
 UA131 UA132 UA141 UA151
 UA262 UB011 UB012 UB021
 UB022 UB061 UB121 UB122
 UB152 UB301 UB302 UB401
 UB402 WA09 WA16 YB29
 YB33 ZB47
 5G305 AA07 AA11 AB27 AB36 BA09
 CA21 CD12 DA01